

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-188240

(43)Date of publication of application : 04.07.2000

(51)Int.Cl.

H01G 9/035

H01G 9/10

H01G 9/14

(21)Application number : 11-255249

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND
CO LTD

(22)Date of filing : 09.09.1999

(72)Inventor : TSUBAKI YUICHIRO
MATSUURA HIROYUKI
MINATO KOICHIRO
MOROKUMA MUNEHIRO
NITTA YUKIHIRO

(30)Priority

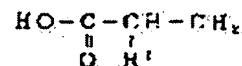
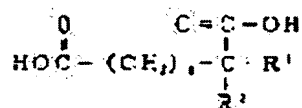
Priority number : 10290333 Priority date : 13.10.1998 Priority country : JP

(54) ALUMINUM ELECTROLYTIC CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide highly reliable aluminum electrolytic capacitor by specifying the water content and freezing point of a specific driving electrolyte thereby specifying the chlorine content and impedance characteristics of a mouth sealing material.

SOLUTION: Driving electrolyte of an aluminum electrolytic capacitor of rated voltage 100 V or less having water content of 20-90 wt.% principally comprises a compound selected from ammonium formate, ammonium acetate, ammonium lactate, or the like, and contains 1 wt.% or more of compound selected from organic carboxylic acids or ammonium salts thereof shown by formulas I, II, e.g. trimethyl adipic acid or sebacic acid. It has no firing point and has freezing point of -10°C or below. Chlorine content of a mouth sealing material is 300 ppm or below for the weight thereof and the ratio of impedance at -10°C, 100 kHz to that at 20°C, 100 kHz is 4 or less.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.02.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-188240

(P2000-188240A)

(43) 公開日 平成12年7月4日(2000.7.4)

(51) Int. CL ⁷	識別記号	F I	チーコード [*] (参考)
H 0 1 G	9/035	H 0 1 G	9/02
	9/10		9/10
	9/14		9/14

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平11-255249	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成11年9月9日(1999.9.9)	(72) 発明者	藤 雄一郎 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-290333	(72) 発明者	松浦 裕之 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内
(32) 優先日	平成10年10月13日(1998.10.13)	(74) 代理人	100097445 弁理士 岩橋 文雄 (外2名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

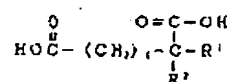
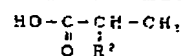
(54) 【発明の名称】 アルミニウム電解コンデンサ

(57) 【要約】 (修正有)

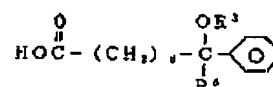
【課題】 水を多量に含むことで引火点の存在しない電解液を用いたアルミニウム電解コンデンサを高温下で長時間使用した場合に見られる外観変化、特性劣化の少ない信頼性の高いアルミニウム電解コンデンサを提供することを目的とする。

【解決手段】 駆動用電解液の含水率が20～90wt %であり、かつ(化1)で示される有機カルボン酸、(化2)で示される有機カルボン酸もしくはこれらのアンモニウム塩より選ばれる一種以上の化合物を1wt %以上含有し、引火点を有さないものであり、かつ駆動用電解液の凝固点が-10℃以下であり、かつ前記封口材の含有塩素量が封口材重量に対して300ppm以下であり、かつ20℃、100kHzにおけるインピーダンスに対する-10℃、100kHzのインピーダンス比が4以下である定格電圧100V以下のアルミニウム電解コンデンサ。

【化1】

(式中R²は低級アルキル基を示す。R¹は水素原子または基(R²は前記に同じ)を示す。)

【化2】

(式中R³、R⁴は低級アルキル基を示す。)

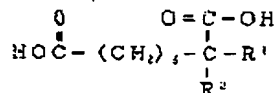
(2)

特開2000-188240

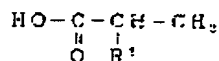
1.

【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面に酸化アルミニウムからなる誘電体層を形成した陽極アルミニウム箔と陰極アルミニウム箔をその間にセパレータを介させて巻回することにより構成されたコンデンサ素子に駆動用電解液を含浸し、前記コンデンサ素子を有底筒状のアルミニウムケースに収納した後、このアルミニウムケースの開口部を封口材で封止したアルミニウム電解コンデンサにおいて、前記駆動用電解液の含水率が20～90wt%であり、かつ駆動用電解液が蟻酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、乳酸アンモニウム、グリコール酸アンモニウム、蔞酸アンモニウム、琥珀酸アンモニウム、マロン酸アンモニウム、アジピン酸アンモニウム、安息香酸アンモニウム、グルタル酸アンモニウム、アゼライン酸アンモニウムより選ばれる一種以上の化合物を主電解質として含有し、*

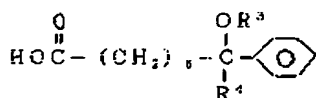


(式中R²は低級アルキル基を示す。R¹は水素原子または基



(R²は前記に同じ)を示す。)

【化2】



(式中R³、R⁴は低級アルキル基を示す。)

【請求項2】 温度100℃以上での定格電圧負荷および無負荷放置試験における1000時間以内のアルミニウムケース底面部の弁膨れ量が+1mm以内であり、かつ初期漏れ電流値に対する100℃以上で無負荷放置試験を実施した1000時間以内での漏れ電流値の変化率が+5000%以内である請求項1に記載のアルミニウム電解コンデンサ。

【請求項3】 駆動用電解液が、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、ポリエチレングリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドから成る共重合体から選ばれる一種以上よりなる有機溶媒を含有し、かつアルキル燐酸エステル、次亜燐酸、ピロ燐酸およびこれらの塩より選ばれる一種以上のリン化合物を0.01wt%以上含有し、かつp-ニトロフェノール、m-ニトロフェノール、o-ニトロフェノール、p-ニトロ安息香酸、m-ニトロ安息香酸、o-ニトロ安息香酸、p-ニトロアニソール、m-ニトロアニソール、o-ニトロアニソールより選ばれる一種以上のニトロ化合物を0.01wt%以上含有する

* かつトリメチルアジピン酸、1,6-デカンジカルボン酸、セバシン酸、1,7-オクタンジカルボン酸、ブチルオクタンジカルボン酸、3-tert-ブチルアジピン酸、3-tert-オクチルヘキサン二酸、3-n-ドデシルヘキサン二酸、(化1)で示される有機カルボン酸、(化2)で示される有機カルボン酸もしくはこれらのアンモニウム塩より選ばれる一種以上の化合物を1wt%以上含有し、引火点を有さないものであり、かつ駆動用電解液の凝固点が-10℃以下であり、かつ前記封口材の含有塩素量が封口材重量に対して300ppm以下であり、かつ20℃、100kHzにおけるインピーダンスに対する-10℃、100kHzのインピーダンス比が4以下である定格電圧100V以下のアルミニウム電解コンデンサ。

【化1】

ものである請求項1または2に記載のアルミニウム電解コンデンサ。

【請求項4】 蟻酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、乳酸アンモニウム、グリコール酸アンモニウム、蔞酸アンモニウム、琥珀酸アンモニウム、マロン酸アンモニウム、アジピン酸アンモニウム、安息香酸アンモニウム、グルタル酸アンモニウム、アゼライン酸アンモニウムより選ばれる一種以上の化合物の総含有量に対するトリメチルアジピン酸、1,6-デカンジカルボン酸、セバシン酸、1,7-オクタンジカルボン酸、ブチルオクタンジカルボン酸、3-tert-ブチルアジピン酸、3-tert-オクチルヘキサン二酸、3-n-ドデシルヘキサン二酸、(化1)で示される有機カルボン酸、(化2)で示される有機カルボン酸もしくはこれらのアンモニウム塩より選ばれる一種以上の化合物の総含有量の比率が0.05以上～5.0未満の範囲にあり、かつ上記化合物の総含有量が電解液の重量に対して10wt%以上である駆動用電解液を用いた請求項1～3のいずれか一つに記載のアルミニウム電解コンデンサ。

【請求項5】 コンデンサ素子を構成するセパレータにアルキル燐酸エステル、次亜燐酸、ピロ燐酸もしくはそれらの塩、およびシリコン化合物として一般式(化3)で示されるシリコン化合物〔特に反応性シリコンであるヒドロキシ変性シリコン、アミノ変性シリコン、カルボキシ変性シリコン、アルコール変性シリコン、エポキシ変性シリコンなど〕およびシラン

(3)

特開2000-188240

3

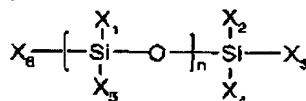
4

カップリング剤、アルコキシシランより選ばれる一種以

* 記載のアルミニウム電解コンデンサ、

上の化合物を付着させた請求項1～4のいずれか一つに*

【化3】



【式中、X1～X4はアルキル基、アルケニル基、アリール基、アラルキル基、水酸基、

カルボキシル基、アミノ基、アミド基、イオン基、エステル基、エーテル基、ニトロ基、シアノ基、

、スルホン基、アルデヒド基、またはそれらを有する炭素数1～20の炭化水素基（-R）、ポリ

シロキサン基（-OSi-）の群から選ばれた少なくとも一つであり、互いに異なっても良い。炭素数

nは1以上である。】

【請求項6】 化合物の付着量がセパレータの単位重量当たり5.0～50.0mg/gである請求項5に記載のアルミニウム電解コンデンサ。

【請求項7】 コンデンサ素子を構成する陽極アルミニウム箔、陰極アルミニウム箔の少なくとも一方にアルキル燐酸エステル、次亜燐酸、ピロ燐酸もしくはそれらの塩、およびシリコン化合物として一般式（化3）で示されるシリコン化合物【特に反応性シリコンであるヒドロキシ変性シリコン、アミノ変性シリコン、カルボキシル変性シリコン、アルコール変性シリコン、エポキシ変性シリコンなど】およびシランカップリング剤、アルコキシシランより選ばれる一種以上の化合物を付着させた請求項1～6のいずれか一つに記載のアルミニウム電解コンデンサ。

【請求項8】 化合物の付着量が電極箔の単位重量当たり0.5～5.0mg/gである請求項7に記載のアルミニウム電解コンデンサ。

【請求項9】 封口材がイソブチレンイソブレンラバー、エチレンプロピレンターポリマーおよびそれらの混合物よりなり、かつ封口材の任意の部位の硬度が65～100IRHD（国際ゴム硬さ単位）である請求項1～8のいずれか一つに記載のアルミニウム電解コンデンサ。

【請求項10】 シリコン化合物として一般式（化3）であるシリコン化合物【特に反応性シリコンであるヒドロキシ変性シリコン、アミノ変性シリコン、カルボキシル変性シリコン、アルコール変性シリコン、エポキシ変性シリコンなど】およびシランカップリング剤、アルコキシシランより選ばれる一種以上の化合物を封口材の内部に含有させるか、もしくは表面に付着させた請求項1～9のいずれか一つに記載のアルミニウム電解コンデンサ。

【請求項11】 アルミニウムケースがアルミニウムもしくはアルミニウム合金よりなり、かつアルミニウムケース底面部の板厚みが0.30mm以上である請求項1～10のいずれか一つに記載のアルミニウム電解コンデンサ。

【請求項12】 アルミニウムケースの内面にアルキル燐酸エステル、次亜燐酸、ピロ燐酸もしくはそれらの塩、またはシリコン化合物として一般式（化3）であ

るシリコン化合物【特に反応性シリコンであるヒドロキシ変性シリコン、アミノ変性シリコン、カルボキシル変性シリコン、アルコール変性シリコン、エポキシ変性シリコンなど】およびシランカップリング剤、アルコキシシランより選ばれる一種以上の化合物を付着させた請求項1～11のいずれか一つに記載のアルミニウム電解コンデンサ。

【請求項13】 アルキル燐酸エステルがモノアルキル燐酸エステル、ジアルキル燐酸エステル、トリアルキル燐酸エステルより選ばれる一種以上の化合物であって、一分子当たりのアルキル鎖の総炭素数が3～36個である請求項5～12のいずれか一つに記載のアルミニウム電解コンデンサ。

【請求項14】 アルキル燐酸エステルがモノメチル燐酸エステル、モノエチル燐酸エステル、モノプロピル燐酸エステル、モノブチル燐酸エステル、モノヘキシル燐酸エステル、モノオクチル燐酸エステル、モノデシル燐酸エステル、ジメチル燐酸エステル、ジエチル燐酸エステル、ジプロピル燐酸エステル、ジブチル燐酸エステル、ジヘキシル燐酸エステル、ジオクチル燐酸エステル、ジデシル燐酸エステル、トリメチル燐酸エステル、トリエチル燐酸エステル、トリプロピル燐酸エステル、トリブチル燐酸エステル、トリヘキシル燐酸エステル、トリオクチル燐酸エステル、トリデシル燐酸エステルより選ばれる一種以上の化合物である請求項5～13のいずれか一つに記載のアルミニウム電解コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は引火点を有しない低温特性に優れた高含水率な電解液を用いることにより構成した、高温下で長時間使用した場合でも外観変化、特性劣化の少ない信頼性の高いアルミニウム電解コンデンサに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来のアルミニウム電解コンデンサは図1に示すように、エッチング処理による表面拡大処理の後、陽極酸化処理により誘電体層を形成したアルミニウム箔を陽極箔2とし、この陽極箔2と陰極箔3の間にマニラ麻、クラフト紙等のセパレータ4を介在させた状態で巻回したものに、駆動用電解液（以下電解液とい

(4)

特開2000-188240

5

う)を含浸させてコンデンサ素子1を形成し、これを有底筒状のアルミニウムケース5に挿入した後、アルミニウムケース5の開口部をゴムからなる封口材6で封口することにより構成されている。上記電解液は粗面化された陽極箔2に密着することにより静電容量を引き出し、さらに電解液の有する化成能力によりアルミニウム酸化皮膜の誘電体層を補修できることから漏れ電流を低く維持できるなどの機能を担っている。また、電解液のもつ特性の中でも特に電気伝導度はコンデンサのインピーダンス性能に大きな影響を及ぼす。

【0003】以上の観点より、特に保証温度105℃以上の定格電圧100V以下の低圧級の低インピーダンスのアルミニウム電解コンデンサには、低温特性と化成性に優れるγ-ブチロラクトンを溶媒とし、フタル酸やマレイン酸の4級アンモニウム塩を電解質とする電気伝導度の高い、高温中でも安定な電解液(特開昭62-145713号公報、特開昭62-145715号公報参照)が用いられてきた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記γ-ブチロラクトン溶媒にフタル酸やマレイン酸の4級アンモニウム塩を溶解した電解液を用いたアルミニウム電解コンデンサを、湿度の高い雰囲気下で連続通電使用した場合、陰極部で強アルカリ成分が生成し、特に陰極リードやそれに接する封口材6を侵食することによりコンデンサ外部へ電解液が漏出するという問題が起こる恐れのあるものであった。

【0005】このような問題を回避するためには、通電時でもアルカリ生成の少ない電解液、すなわちエチレングリコールおよび水を溶媒とし、アジピン酸アンモニウム等のアンモニウム塩を電解質とした電解液を用いることが有効である。

【0006】また、γ-ブチロラクトン溶媒を用いた電解液は100℃前後の引火点を有するため、電子機器の異常動作等によりアルミニウム電解コンデンサに異常電圧や逆電圧が印加されて安全弁が作動し、万一電解液が噴出した際にも発火の危険性がないとはいえない。

【0007】一方、保証温度85℃で定格電圧100V以下の低圧級のアルミニウム電解コンデンサにおいては、電解液の溶媒にエチレングリコールに電気伝導度を高めることを目的に加えられる水との混合溶媒を用い、アジピン酸アンモニウム等のアンモニウム塩を電解質とする電解液を用いることができるが、この種の電解液を用いたアルミニウム電解コンデンサにおいては、溶媒成分の一つである水の沸点(100℃)以上の温度において長期に電気性能を維持することが困難であり、例えば、温度110℃の定格電圧印加試験においてはアルミニウムと水との水和反応の結果生じる多量の水素ガスの影響による内圧上昇のために、1000時間以内に底面

6

部の安全弁が作動したり、温度110℃の無負荷放置試験においては、1000時間以内に初期漏れ電流値に対する試験後の漏れ電流値の変化率が+500%を超えるなどの不具合が生じていた。

【0008】これらの問題を解決するため、電極箔と水との水和反応を抑制する目的で電解液に種々の錯系化合物を添加する方法や、発生した水素ガスを吸収する目的でガス吸収剤として種々のニトロ化合物を添加する方法が提案されているが、これらの方法を用いても含水率が20%を超えるような高含水率な電解液を用いて、100℃以上の温度において長期にコンデンサの電気性能を維持することは困難であった(定格電圧が100Vを超えるような高圧級のコンデンサにおいては、誘電体である酸化皮膜が厚く強固であるために、含水率が20~25%程度の電解液を用いれば、100℃以上の温度において1000~2000時間程度は電気性能が安定な場合はあり得るが、定格電圧100V以下のコンデンサにおいては酸化皮膜が薄いために、これらの問題は十分に解決されていない。)

【0009】また更には、含水率が20%以上の電導度の高い電解液を100℃以上の温度で長期に使用する場合においては、含水率が20%未満の低含水率の電解液では問題とならなかった封口ゴム中の塩素が原因となり、長時間の高温中負荷試験において陽極アルミニウムリードの腐食を引き起こし、結果として漏れ電流が増大したり、陽極アルミニウムリードの腐食断線を招く場合があった。

【0010】本発明はこのような従来の課題を解決し、高信頼性のアルミニウム電解コンデンサを提供することを目的とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、含水率が20~90wt%であり、かつ駆動用電解液が脂肪酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、乳酸アンモニウム、グリコール酸アンモニウム、蔞酸アンモニウム、琥珀酸アンモニウム、マロン酸アンモニウム、アジピン酸アンモニウム、安息香酸アンモニウム、グルタル酸アンモニウム、アゼライン酸アンモニウムより選ばれる一種以上の化合物を主電解質として含有し、かつトリメチルアジピン酸、1,6-デカンジカルボン酸、セバシン酸、1,7-オクタジカルボン酸、ブチルオクタジカルボン酸、3-tert-ブチルアジピン酸、3-tert-オクチルヘキサン二酸、3-n-ドデシルヘキサン二酸、(化4)で示される有機カルボン酸、(化5)で示される有機カルボン酸もしくはこれらのアンモニウム塩より選ばれる一種以上の化合物を1wt%以上含有し、引火点を有さないものであり、かつ駆動用電解液の凝固点が-10℃以下であり、かつ前記封口材の含有塩素量が封口材重量に対して300ppm以下であり、かつ20℃、100kH₂におけるインピーダンス

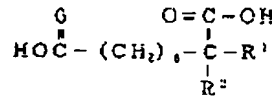
(5)

特開2000-188240

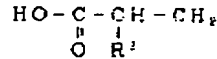
8

スに対する -10°C 、 100kHz のインピーダンス比が4以下である定格電圧 100V 以下のアルミニウム電解コンデンサとしたものである。

*【0012】
【化4】

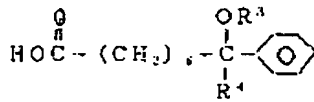


(式中 R^2 は低級アルキル基を示す。 R^1 は水素原子または基



(R^2 は前記に同じ)を示す。)

【0013】
【化5】



(式中 R^3 、 R^4 は低級アルキル基を示す。)

【0014】この本発明により、信頼性が高く、しかも電子機器の異常動作等によりアルミニウム電解コンデンサに異常電圧や逆電圧が印加されて安全弁が作動し、万一電解液が噴出した際にも発火の危険性の少ない、インピーダンス性能並びにその低温特性に優れた定格電圧 100V 以下のアルミニウム電解コンデンサを表現することができる。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、表面に酸化アルミニウムからなる誘電体層を形成した陽極アルミニウム箔と陰極アルミニウム箔をその間にセパレータを介在させて巻回することにより構成されたコンデンサ素子に駆動用電解液を含浸し、前記コンデンサ素子を有底筒状のアルミニウムケースに収納した後、アルミニウムケースの開口部を封口材で封止したアルミニウム電解コンデンサにおいて、前記駆動用電解液の含水率が $20\sim90\text{wt}\%$ であり、かつ駆動用電解液が有機酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、乳酸アンモニウム、グリコール酸アンモニウム、蔞酸アンモニウム、琥珀酸アンモニウム、マロン酸アンモニウム、アジピン酸アンモニウム、安息香酸アンモニウム、グルタル酸アンモニウム、アゼライン酸アンモニウムより選ばれる一種以上の化合物を主電解質として含有し、かつトリメチルアジピン酸、1,6-デカンジカルボン酸、セバシン酸、1,7-オクタンジカルボン酸、ブチルオクタンジカルボン酸、3-tert-ブチルアジピン酸、3-tert-オクチルヘキサン二酸、3-n-ドデシルヘキサン二酸、(化4)で示される有機カルボン酸、(化5)で示される有機カルボン酸もしくはこれらのアンモニウム塩より選ばれる一種以上の化合物を $1\text{wt}\%$ 以上含有し、引火点を有さないものであり、かつ駆動用電解液の凝固

点が -10°C 以下であり、かつ前記封口材の含有塩素量が封口材重量に対して 300ppm 以下であり、かつ 20°C 、 100kHz におけるインピーダンスに対する -10°C 、 100kHz のインピーダンス比が4以下である定格電圧 100V 以下のアルミニウム電解コンデンサとしたものであり、信頼性が高く、しかも電子機器の異常動作等によりアルミニウム電解コンデンサに異常電圧や逆電圧が印加されて安全弁が作動し、万一電解液が噴出した際にも発火の危険性の少ない、インピーダンス特性並びにその低温特性に優れたアルミニウム電解コンデンサを提供できるという作用を有する。

【0016】なお、電解液の含水率が 20% 未満の範囲では低温での電気伝導度が十分に発現できないので、 20°C 、 100kHz におけるインピーダンスに対する -10°C 、 100kHz のインピーダンス比が4を越えるので好ましくない。また含水率が 90% を越える範囲では、電解液の凝固点が -10°C より高い温度となる場合があるので、前記した 20°C でのインピーダンス性能を確保することはできるが、コンデンサの低温側での保証温度範囲が -10°C 以上となり保証範囲が狭まるので好ましくない。

【0017】また、トリメチルアジピン酸、1,6-デカンジカルボン酸、セバシン酸、1,7-オクタンジカルボン酸、ブチルオクタンジカルボン酸、3-tert-ブチルアジピン酸、3-tert-オクチルヘキサン二酸、3-n-ドデシルヘキサン二酸、(化4)で示される有機カルボン酸、(化5)で示される有機カルボン酸もしくはこれらのアンモニウム塩より選ばれる一種以上の化合物は、電極箔表面に吸着し、水との反応を阻害するものであり、特に高温中負荷の状態での効果が大きい。また、これらの有機カルボン酸成分の含有率が $1\text{wt}\%$ 以下の範囲においては陽極箔保護の効果が極端に弱まるので好ましくない。

【0018】また、含有塩素量が封口材重量に対して 300ppm を越える封口材を使用してコンデンサを構成すると、 100°C 以上の温度において定格電圧試験を行った際に、封口ゴムより遊離した塩化物が電解液に含まれる多量の水によりイオンに解離し、その結果、高温下

(6)

特開2000-188240

9

10

で陽極アルミニウムリードを腐食させるので好ましくない。

【0019】請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の発明において、温度100℃以上での定格電圧負荷および無負荷放置試験における1000時間以内のアルミニウムケース底面部の弁膨れ量が1mm以内であり、かつ初期漏れ電流値に対する100℃以上で無負荷放置試験を実施した1000時間以内での漏れ電流値の変化率が+5000%以内であるアルミニウム腐食コンデンサとしたものであり、アルミニウムケース底面部の弁膨れ量が1mm以上、および無負荷放置試験1000時間以内での漏れ電流値の変化率が+5000%以上になると製品外観および特性に著しい変化を及ぼすため好ましくない。

【0020】請求項3に記載の発明は、請求項1または2に記載の発明において、駆動用電解液が、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、ポリエチレングリコール、エチレンオキシドとプロピレンオキシドから成る共重合体から選ばれる一種以上よりなる有機溶媒を含有し、かつアルキル燐酸エステル、次亜燐酸、ピロ燐酸およびこれらの塩より選ばれる一種以上のリン化合物を0.01wt%以上含有し、かつp-ニトロフェノール、m-ニトロフェノール、o-ニトロフェノール、p-ニトロ安息香酸、m-ニトロ安息香酸、o-ニトロ安息香酸、p-ニトロアニソール、m-ニトロアニソール、o-ニトロアニソールより選ばれる一種以上のニトロ化合物を0.01wt%以上含有するものである構成としたものであり、用いる溶媒の具体例としては、アルコール類〔1価アルコール（ブチルアルコール、シアセトンアルコール、ベンジルアルコール、アミノアルコールなど）；2価アルコール（エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、2-エチル-1,3-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ヘキサレングリコール、フェニルグリコールなど）；3価アルコール（グリセリン、ポリグリセリン、2-エチル-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、3-メチルペンタン-1,3,5-トリオールなど）；ヘキントールなど〕、エーテル類〔モノエーテル（エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテルなど）；ジエーテル（エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテルなど）〕、さらにエチレンオキシ

ドとプロピレンオキシドからなる共重合体およびこれら二種以上の複合物があげられる。中でも各種溶媒の溶解度が高く、温度特性に優れたエチレングリコールが好ましい。

【0021】また、アルキル燐酸エステル、次亜燐酸、ピロ燐酸およびこれらのアンモニウム塩より選ばれる一種以上のリン化合物を0.01wt%以上含有させることにより、これらの化合物が電極箔に吸着し、コンデンサ特性を損ねることなく電極箔と水との反応を抑制する。また、p-ニトロフェノール、m-ニトロフェノール、o-ニトロフェノール、p-ニトロ安息香酸、m-ニトロ安息香酸、o-ニトロ安息香酸、p-ニトロアニソール、m-ニトロアニソール、o-ニトロアニソールより選ばれる一種以上のニトロ化合物は、ニトロ基の還元性により水素ガス吸収の役割を果たし、特に陰極箔側へ吸着されるものであるが、これらニトロ化合物についても上記トリメチルアジピン酸、1,6-デカンジカルボン酸、1,7-オクタンジカルボン酸、ブチルオクタンジカルボン酸、tert-ブチルアジピン酸、オクチルヘキサンジカルボン酸、ドデシルヘキサンジカルボン酸、（化4）、（化5）で表される有機カルボン酸もしくはこれらのアンモニウム塩より選ばれる一種以上の化合物の陰極箔への吸着効果をも更に高める働きを有し、陰極箔の水に対する保護効果を効率的に高めることができる。このときのニトロ化合物の濃度は電解液に対して0.01wt%以上が望ましく、0.1wt%以下では併用の効果が極端に損なわれる。

【0022】請求項4に記載の発明は、請求項1～3のいずれか一つに記載の発明において、特に含水率の高い電解液において電極箔との反応を抑制できる組成について配合部数を含めて限定したものであり、エチルグリコールを溶媒として硫酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、乳酸アンモニウム、グリコール酸アンモニウム、蔞酸アンモニウム、琥珀酸アンモニウム、マロン酸アンモニウム、アジピン酸アンモニウム、安息香酸アンモニウム、グルタル酸アンモニウム、アゼライン酸アンモニウムより選ばれる一種以上の化合物の総含有量に対するトリメチルアジピン酸、1,6-デカンジカルボン酸、セバジン酸、1,7-オクタンジカルボン酸、ブチルオクタンジカルボン酸、3-tert-ブチルアジピン酸、3-tert-オクチルヘキサン二酸、3-n-ドデシルヘキサン二酸、（化4）で示される有機カルボン酸、（化5）で示される有機カルボン酸もしくはこれらのアンモニウム塩より選ばれる一種以上の化合物の総含有量の比率が0.05以上～5.0未満の範囲にあり、かつ上記化合物の総含有量が電解液の重量に対して10wt%以上である構成としたもので、これらの化合物が電極箔に各々の機能を持って吸着し、コンデンサ特性を損ねることなく電極箔と水との水相反応を抑制することができるという作用を有する。

(7)

特開2000-188240

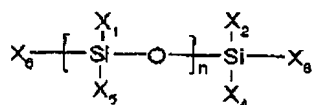
11

【0023】請求項5～8に記載の発明は、請求項1～4のいずれか一つに記載の発明において、構成するセパレータまたは電極箱のいずれか一方に、アルキル燐酸エステル、次亜燐酸、ピロ燐酸より選ばれる一種以上の化合物もしくはその塩、またはシリコン化合物として一般式(化6)であるシリコン化合物〔特に反応性シリコンであるヒドロキシ変性シリコン、アミノ変性シリコン、カルボキシル変性シリコン、アルコール変性シリコン、エポキシ変性シリコンなど〕およびシランカップリング剤、アルコキシシランが付着したものの、および前記化合物のセパレータや電極箱への付着量を規定したものである。

【0024】シリコン化合物としては、ヒドロキシ変性シリコン、アミノ変性シリコン、カルボキシル変性シリコン、アルコール変性シリコン、エポキシ変性シリコンである反応性シリコンなどをあげることができる。シリコン化合物は次の一般式(化6)で表される。

【0025】

【化6】



【0026】X1～X6の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などのアルキル基類、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、フェニル基、ナフチル基などのアリール基、ベンジル基、フェネチル基などのアラキル基類などの炭化水素基、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ヒニルオキシ基、フェノキシ基、ベンジルオキシ基などのオキシ炭化水素基あるいは水酸基をあげることができる。メチルカルボキシル基、エチルカルボキシル基、プロピルカルボキシル基などの脂肪族カルボキシル基などがあげられる。メチルアミン基、エチルアミン基、プロピルアミン基、フェニルアミン基などのアミノ炭化水素基などがあげられる。使用されるシリコン化合物は以上に限定されることはなく、一般的な反応性シリコン化合物でも可能である。またシランカップリング剤としてN-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(βメトキシエトキシシラン)、β-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロ

12

ピルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシランなどがある。アルコキシシランとしてテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランなど以上に限定されることはなく、一般的に使用される化合物である。

【0027】この構成によれば、同種の燐系化合物およびシリコン化合物を予め含有させた電解液を巻回型のコンデンサ素子に単に含浸させる場合と比較して、燐系化合物およびシリコン化合物を素子中心部まで容易に分布させることが可能となるので、同種の燐系化合物を予め含有させた電解液を巻回型のコンデンサ素子に単に含浸させる場合に生じ易い、添加剤の粗な部分(電解液を単に含浸させた場合には、燐系添加剤およびシリコン化合物が素子中心部まで十分行き渡らず、分布が不均一になる)からの水相による電極箱の劣化を生じ難くすることができるので、電極箱の水相劣化による静電容量の低下や水素ガス発生をより一層改善できるので、より信頼性の高いコンデンサを構成することができるという作用を有する。

【0028】前記燐系化合物およびシリコン化合物のセパレータへの付着量がセパレータの単位重量当たり

5.0mg/g未満では水和劣化抑制効果が十分でないので好ましくない。また、付着量がセパレータの単位重量当たり50.0mg/gを超える範囲においては、燐系化合物の有する疎水性の長鎖アルキル鎖の影響により、親水性であるセパレータへの電解液の浸透性が低下するため、コンデンサのインピーダンスが大きくなり好ましくない。また、前記燐系化合物およびシリコン化合物の電極箱への付着量が電極箱の単位重量当たり0.5mg/g未満では水和劣化抑制効果が十分でないので好ましくない。また、付着量が電極箱の単位重量当たり5.0mg/gを超える範囲においては、電解液/電極箱界面の抵抗成分が大きくなり、コンデンサのインピーダンスが大きくなるので好ましくない。陰極箱については、化成、未化成いずれの場合も同様の効果を得るが、更に信頼性を高めるためには、陰極に1～2V程度の化成処理を行うことが望ましい。

【0029】請求項9～10に記載の発明は、請求項1～8のいずれか一つに記載の発明において、封口材にイソブチレンイソブレンラバー、エチレンプロピレンターポリマーおよびそれらの混合物を用い、かつ封口材の任意の部位の硬度を65～100IRHD(国際ゴム硬さ単位)に規定したものである。封口材の硬度が65IRHD未満であれば、ガス発生が少ないコンデンサを構成した場合においても、100℃を超える温度において試験した場合においては、電解液中に含まれる水分の蒸気圧のみでコンデンサの外観変形が生じたり、封口ゴムの飛び出しが生じたりするので好ましくない。また、硬度が100IRHDを超える範囲の封口ゴムを用いた場合

(8)

特開2000-188240

13

においては、ゴムが脆くなり、試験中にゴムに亀裂が入るなどの不具合が生じるので好ましくない。また、シリコン化合物を封口材の内部に含有させるか、表面に付着させた場合、リードと封止されている部分の密着性が向上するなどの効果により、特に陽極リードの腐食反応を抑制することができ、また電解液中の溶媒のドライアップを抑制することができるため静電容量の低下を抑制できるという作用を有する。

【0030】請求項11～12に記載の発明は、請求項1～10に記載の発明において、アルミケースの底面厚みの規定およびアルミニウムケースの内面に処理するリン化合物およびシリコン化合物を限定したものであり、このことにより、100℃以上定格負荷、無負荷試験においてもアルミニウム電解コンデンサの外観変化やケース内面の腐食の増大をより一層抑制することができるという作用を有する。

【0031】請求項13～14に記載の発明は、請求項5～12のいずれか一つに記載の発明において、リン化合物のうちアルキル燐酸エステルがモノメチル燐酸エステル、モノエチル燐酸エステル、モノプロピル燐酸エステル、モノブチル燐酸エステル、モノヘキシル燐酸エス

14

テル、モノオクチル燐酸エステル、モノデシル燐酸エステル、ジメチル燐酸エステル、ジエチル燐酸エステル、ジプロピル燐酸エステル、ジブチル燐酸エステル、ジヘキシル燐酸エステル、ジオクチル燐酸エステル、ジデシル燐酸エステル、トリメチル燐酸エステル、トリエチル燐酸エステル、トリプロピル燐酸エステル、トリブチル燐酸エステル、トリヘキシル燐酸エステル、トリオクチル燐酸エステル、トリデシル燐酸より選ばれる一種以上の化合物に限定したものである。

10 【0032】次に、本発明について具体例を挙げて説明する。

【0033】(表1)、(表2)、(表3)に本発明の実施形態1～25および比較例1～8の電解液組成、使用したセパレータのリン化合物もしくはシリコン化合物付着量、使用した電極箔のリン化合物もしくはシリコン化合物付着量、使用した封口材の含有塩素量、封口材の硬度および表面処理したシリコン化合物、アルミニウムケースの底面厚みおよびアルミニウムケース内面に処理を行った化合物を示す。

20 【0034】

【表1】

【表2】

(10)

特開2000-188240

17

18

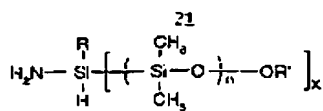
[illegible]

【0036】
【表3】

(12)

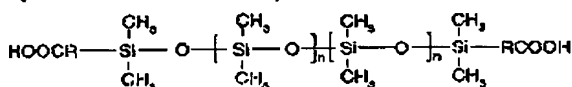
特開2000-188240

22



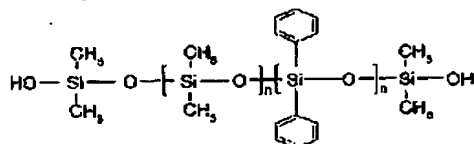
* [0043]

[化11]



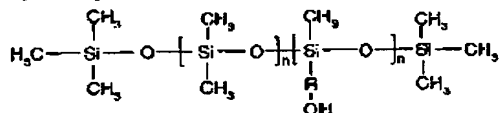
[0044]

[化12]



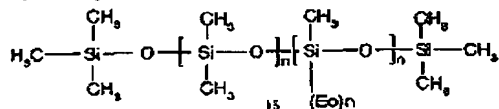
[0045]

[化13]



[0046]

[化14]



[0047] (表4)～(表7)に本発明の実施の形態1～25および比較例1～8の電解液を用いて構成したアルミニウム電解コンデンサの20℃/100kHzに

10

20

おけるインピーダンスに対する-10℃/100kHzのインピーダンス比、温度110℃で1000時間の定格電圧印加および気負荷放置試験後の製品底部の膨れ量、漏れ電流の変化率、封口ゴムより透過した溶媒の透過量、陽極アルミニウムリードの腐食性および封口ゴムの状態を示す。なお、本試験に供したアルミニウム電解コンデンサは、定格電圧6.3V-静電容量560μF(サイズ:φ8×11L)および定格電圧50V-静電容量1500μF(サイズ:φ16×35.5L)の二種類である。また、セパレータ(マニラ麻繊維材質)、電極箔および封口ゴム(樹脂加硫したイソブチレンイソプロピレンラバー〔ブチルゴム〕材質)のリン化合物もしくはシリコン化合物の付着処理については、任意濃度のリン化合物もしくはシリコン化合物の水溶液中にセパレータ、電極箔および封口ゴムを浸漬処理した後、100℃中で1時間乾燥処理を行った。また、封口ゴム中の塩素量については、三菱化学(株)製の全塩素分析装置(品番:TSX-10)により測定を行い、封口ゴムの重量当たりの塩素量に換算して示した。

[0048]

[表4]

[illegible]

【0049】

【表5】

(14)

特開2000-188240

25

26

本発明の 実施例1	3.2	0.11	0.11	50	139	-9.6	問題なし	変化なし
本発明の 実施例2	3.2	0.12	0.11	50	139	-9.7	問題なし	変化なし
本発明の 実施例3	3.0	0.09	0.08	85	106	-9.5	問題なし	変化なし
本発明の 実施例4	3.0	0.11	0.06	88	118	-9.5	問題なし	変化なし
本発明の 実施例5	3.2	0.13	0.07	82	128	-9.6	問題なし	変化なし
本発明の 実施例6	3.2	0.17	0.15	80	139	-11.3	問題なし	変化なし
比較例1	3.4	0.09	0.09	—	—	問題なし	問題なし	変化なし
比較例2	2.2	0.06	0.45	112	1390	9.6	問題なし	変化なし
比較例3	3.1	0.09	0.45	—	—	問題なし	問題なし	変化なし
比較例4	3.1	0.33	0.30	136	420	-9.5	問題なし	変化なし
比較例5	3.0	0.55	0.50	120	6600	-9.3	問題なし (300/10000)	変化なし
比較例6	3.3	—	0.42	86	130	-9.5	問題なし	変化なし
比較例7	3.1	0.09	0.45	—	—	9.6	問題なし	変化なし
比較例8	4.5	0.54	0.48	91	199	-9.6	問題なし	変化なし

【0050】

【表6】

27

28

[illegible]

【 0 0 5 1 】

【表 7】

(15)

特開2000-188240

29

30

実施例1	3.2	0.62	0.35	8.1	1.43	-35.6	同値なし	変化なし
実施例2	3.6	0.64	0.35	9.6	1.18	-35.7	同値なし	変化なし
実施例3	3.4	0.60	0.36	9.2	1.39	-35.5	同値なし	変化なし
実施例4	3.2	0.63	0.34	6.2	1.32	-35.6	同値なし	変化なし
実施例5	3.4	0.65	0.40	8.5	1.36	-35.6	同値なし	変化なし
実施例6	3.4	0.78	0.40	8.5	1.36	-35.3	同値なし	変化なし
比較例1	5.3	0.94	0.40	—	—	—	同値なし	変化なし
比較例2	3.3	0.78	0.69	11.4	0.80	-35.4	同値なし	変化なし
比較例3	3.4	0.75	0.53	—	—	—	同値なし	変化なし
比較例4	4.2	0.75	0.53	13.6	4500	-35.5	同値なし	変化なし
比較例5	3.6	0.65	0.30	12.0	17500	-35.3	同値なし	変化なし
比較例6	3.4	—	4.16	8.4	136	-35.5	同値なし	変化なし
比較例7	3.5	0.94	0.40	—	—	-35.5	同値なし	変化なし
比較例8	4.6	0.78	0.52	9.6	3.02	-35.6	同値なし	変化なし

【0052】(表4)～(表7)の結果から、本発明のアルミニウム電解コンデンサは、インピーダンス比も低く、110℃中の寿命試験においてもアルミニウムケースの底面部の膨れ量(L寸変化)および漏れ電流値の変化率が少なく、かつ陽極アルミニウムリードの腐食性、封口ゴムの飛び出しもないことが判る。

【0053】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、20℃、100kHzにおけるインピーダンスに対する-10℃、100kHzのインピーダンス比が4以下であり、かつ温度100℃以上での定格電圧印加および無負荷放置試験1000時間以内のアルミニウムケースの底面部の膨れ量が+1mm以下であり、かつ初期漏れ電流値に対する100℃以上での無負荷放置試験1000時間以内での漏れ電流値の比率が+5000%以下といった性能を有し、高温下で長時間使用した場合でも外観変

化、特性劣化が少ない上、電子機器の異常動作等によりアルミニウム電解コンデンサに異常電圧や逆電圧が印加されて安全弁が作動し、万一電解液が噴出した際にも発火の危険性が少ない、低温特性に優れる高含水率の電解液を用いることにより、信頼性の高い上、インピーダンス性能並びにその低温特性に優れる定格電圧100V以下のアルミニウム電解コンデンサを構成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態を含むアルミニウム電解コンデンサの構成を示す一部切欠斜視図

【符号の説明】

- 1 コンデンサ
- 2 陽極箔
- 3 陰極箔
- 4 セパレータ

5 アルミニウムケース

31

(17)

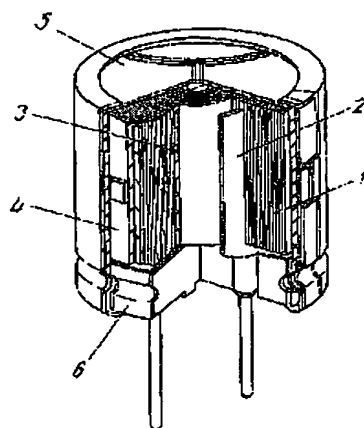
特開2000-188240

32

* * 6 封口材

【図1】

- 1 コンデンサ素子
- 2 陽極箔
- 3 陰極箔
- 4 セパレータ
- 5 アルミケース
- 6 封口材



フロントページの続き

(72)発明者 渡 浩一郎
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 諸隈 宗宏
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 新田 幸弘
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

特開2000-188240

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成15年6月13日(2003. 6. 13)

【公開番号】特開2000-188240(P2000-188240A)

【公開日】平成12年7月4日(2000. 7. 4)

【年号号数】公開特許公報12-1883

【出願番号】特願平11-255249

【国際特許分類第7版】

H01G 9/035

9/10

9/14

【F1】

H01G 9/02 311

9/10 E

9/14 A

【手続補正言】

【提出日】平成15年2月26日(2003. 2. 26)

【補正方法】変更

【補正内容】

【手続補正1】

【0034】

【補正対象書類名】明細書

【表1】

【補正対象項目名】0034

[illegible]

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0035

【補正方法】変更

【補正内容】

【0035】

【表2】

本発明の 実施の形 態第15	モノウム(12)、1,7-オクタジカルボン酸アンモニウム(7)、p-ニトロ安息香酸(1)、次亜硫酸アンモニウム(1)	---	---	---	---	0.30	(北10)	---
本発明の 実施の形 態第16	エチレンジグリコール(65)、苛水(35)、アジピン酸アンモニウム(12)、1,6-ヘキサジカルボン酸アンモニウム(7)、p-ニトロ安息香酸(1)、次亜硫酸アンモニウム(1)	---	---	---	---	0.30	(北11)	---
本発明の 実施の形 態第17	モノウム(12)、1,7-オクタジカルボン酸アンモニウム(7)、p-ニトロ安息香酸(1)、次亜硫酸アンモニウム(1)	---	---	---	---	0.30	---	---
本発明の 実施の形 態第18	エチレンジグリコール(65)、苛水(35)、アジピン酸アンモニウム(12)、1,7-オクタジカルボン酸アンモニウム(7)、p-ニトロ安息香酸(1)、次亜硫酸アンモニウム(1)	---	---	---	---	0.30	---	次亜硫酸 アンモニウ ム
本発明の 実施の形 態第19	エチレンジグリコール(65)、苛水(35)、アジピン酸アンモニウム(12)、1,7-オクタジカルボン酸アンモニウム(7)、p-ニトロ安息香酸(1)、次亜硫酸アンモニウム(1)	---	---	---	---	0.30	---	(北9)
本発明の 実施の形 態第20	エチレンジグリコール(65)、苛水(35)、アジピン酸アンモニウム(12)、1,7-オクタジカルボン酸アンモニウム(7)、p-ニトロ安息香酸(1)、次亜硫酸アンモニウム(1)	---	---	---	---	0.30	---	(北10)
本発明の 実施の形 態第21	エチレンジグリコール(65)、苛水(35)、アジピン酸アンモニウム(12)、1,7-オクタジカルボン酸アンモニウム(7)、p-ニトロ安息香酸(1)、次亜硫酸アンモニウム(1)	---	---	---	---	0.30	---	(北11)
本発明の 実施の形 態第22	エチレンジグリコール(65)、苛水(35)、アジピン酸アンモニウム(12)、1,7-オクタジカルボン酸アンモニウム(7)、p-ニトロ安息香酸(1)、次亜硫酸アンモニウム(1)	---	---	---	---	0.30	---	---
本発明の 実施の形 態第23	エチレンジグリコール(65)、苛水(35)、アジピン酸アンモニウム(12)、1,7-オクタジカルボン酸アンモニウム(7)、p-ニトロ安息香酸(1)、次亜硫酸アンモニウム(1)	---	---	---	---	0.30	---	---
本発明の 実施の形 態第24	エチレンジグリコール(65)、苛水(35)、アジピン酸アンモニウム(12)、1,7-オクタジカルボン酸アンモニウム(7)、p-ニトロ安息香酸(1)、次亜硫酸アンモニウム(1)	---	---	---	---	0.30	---	---
本発明の 実施の形 態第25	エチレンジグリコール(65)、苛水(35)、アジピン酸アンモニウム(12)、1,7-オクタジカルボン酸アンモニウム(7)、p-ニトロ安息香酸(1)、次亜硫酸アンモニウム(1)	---	---	---	---	0.30	---	---

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.